



植酸钠分解白钨矿的热力学分析

刘旭恒, 朱心蕊, 陈星宇, 李江涛, 何利华, 孙丰龙, 赵中伟

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 针对植酸盐分解白钨矿的问题, 绘制了 298 K 温度下 Ca-Phy-W-H₂O 体系的热力学平衡图, 阐明了体系中各物质的优势区域、重要组分随 pH 值和游离植酸总浓度的变化规律, 进一步研究植酸盐分解白钨矿的可行性及热力学条件。理论分析表明, 植酸盐可有效分解白钨矿, 随着 pH 值的升高, 稳定生成的固相产物依次为 H₂WO₄、CaWO₄ 和 Ca₆Phy。当体系 pH>7.5 后, Ca²⁺与 Phy¹²⁻的结合作用急剧增强, 导致游离 WO₄²⁻浓度迅速上升, 在 pH>10 之后趋于平缓, 此时固相分解产物为 Ca₆Phy。溶液中维持较低浓度的游离植酸即可实现白钨矿的分解, 同时提高溶液的 pH 可促进白钨矿的分解。

关键词: Ca-Phy-W-H₂O 体系; 白钨矿; 植酸盐; 热力学; 分解

文章编号: 1004-0609(2022)-02-0529-07

中图分类号: TF841.1

文献标志码: A

引文格式: 刘旭恒, 朱心蕊, 陈星宇, 等. 植酸钠分解白钨矿的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2021, 32(2): 529-535. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37853

LIU Xu-heng, ZHU Xin-rui, CHEN Xing-yu, et al. Thermodynamic analysis of scheelite decomposition by sodium phytate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 32(2): 529-535. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37853

钨熔点沸点高, 硬度高, 耐磨耐腐蚀性能优良, 在机械加工、电子工业、宇航工业、国防工业、化工等领域有着不可替代的地位^[1-2]。钨属于稀缺资源, 很多国家将其列入战略资源储备清单, 其重要程度可见一斑。目前, 工业上处理钨矿物多采用氢氧化钠分解工艺和碳酸钠压煮工艺^[3-5]。我国钨资源以白钨矿为主, 占到钨资源总量的约 78%, 其中 80%以上又属于低品位共伴生矿, 其组分复杂, 难以高效处理^[6-8]。随着钨资源不断下降, 传统钨矿物处理方法生产成本居高不下, 大量无机有害盐的排放对生态系统造成破坏, 不利于钨冶炼行业的可持续发展^[9-11]。尤其是 2016 年, 国家环保部将碱分解产生的碱煮渣等列入到《国家危险废物名录》中, 使得冶炼行业所面临的环保压力空前巨大, 也迫使钨冶炼行业急切寻求新的钨清洁冶炼方法。

植酸天然无毒, 大量存在于米糠、麦麸等下脚

料中, 是一种易溶于水的液体, 在食品化工行业中大量使用到^[12-14]。与乙二胺四乙酸一样, 植酸具有较强的螯合能力, 且在很宽的 pH 值范围内具有很强的螯合能力, 能与二价以上的金属离子形成溶解度很低的络合物沉淀^[15-16]。受此启发, 本文设想, 是否可以利用植酸根与高价金属离子的螯合特性来分解钨矿物呢? 若采用碱金属的植酸盐来浸出钨矿物, 则可使钨以钨酸根形态进入溶液, 而钨矿物中的 Fe、Mn 和 Ca 与植酸根络合生成难溶的植酸铁、植酸锰或者植酸钙进入渣中, 从而实现钨矿物的分解。如果可行的话, 则可摒弃传统的浸出体系, 形成植酸盐分解钨矿物的新技术体系, 为当前钨冶炼行业面临的困境提供新的解决途径。基于这一思路, 本文将利用已有的相关组分热力学数据进行计算, 对植酸盐分解白钨矿所涉及的浸出体系开展研究, 绘制 Ca-W-Phy-H₂O 体系中各组分的浓度

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774334)

收稿日期: 2020-11-13; **修订日期:** 2021-05-06

通信作者: 陈星宇, 教授, 博士, 电话: 0731-88830476; E-mail: xyachen@csu.edu.cn

对数-pH图以及lg[W]-pH图,进一步分析植酸盐分解白钨矿的热力学条件及可行性,为新的钨矿物分解技术途径提供理论依据。

1 热力学计算及平衡图绘制

1.1 热力学数据

溶液体系中存在的平衡反应式及数据来源如表1所示。

表1 Ca-W-Phy-H₂O系平衡关系式及平衡常数(25℃)

Table 1 Equilibrium reaction and equilibrium constant in Ca-W-Phy-H₂O system (25℃)

No.	Equilibrium reaction	lg K	Reference
I	$\text{CaWO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	-9.3	[17]
II	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-5.22	[17]
III	$\text{H}_2\text{WO}_4(\text{s}) = 2\text{H}^+ + \text{WO}_4^{2-}$	-14.78	[17]
IV	$\text{Ca}_6\text{Phy}(\text{s}) = 6\text{Ca}^{2+} + \text{Phy}^{12-}$	-58.3	[18]
V	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-2.77	[19]
VI	$\text{CaOH}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	-1.40	[19]
VII	$\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{HWO}_4^-$	-4.6	[19]
VIII	$\text{HWO}_4^- = \text{H}^+ + \text{WO}_4^{2-}$	-3.5	[19]
IX	$\text{H}_7\text{Phy}^{5-} = \text{H}^+ + \text{H}_6\text{Phy}^{6-}$	-2.59	[18]
X	$\text{H}_6\text{Phy}^{6-} = \text{H}^+ + \text{H}_5\text{Phy}^{7-}$	-4.90	[18]
XI	$\text{H}_5\text{Phy}^{7-} = \text{H}^+ + \text{H}_4\text{Phy}^{8-}$	-6.15	[18]
XII	$\text{H}_4\text{Phy}^{8-} = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{Phy}^{9-}$	-7.76	[18]
XIII	$\text{H}_3\text{Phy}^{9-} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{Phy}^{10-}$	-9.11	[18]
XIV	$\text{H}_2\text{Phy}^{10-} = \text{H}^+ + \text{HPhy}^{11-}$	-9.46	[18]
XV	$\text{HPhy}^{11-} = \text{H}^+ + \text{Phy}^{12-}$	-9.20	[18]
XXVI	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{Phy}^{9-} = \text{CaPhyH}_3^{7-}$	7.64	[18]
XXVII	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{Phy}^{8-} = \text{CaPhyH}_4^{6-}$	5.82	[18]
XXVIII	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_5\text{Phy}^{7-} = \text{CaPhyH}_5^{5-}$	5.41	[18]
XXIX	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_6\text{Phy}^{6-} = \text{CaPhyH}_6^{4-}$	4.25	[20]
XXX	$2\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{Phy}^{9-} = \text{Ca}_2\text{PhyH}_3^{5-}$	13.99	[18]
XXXI	$2\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{Phy}^{8-} = \text{Ca}_2\text{PhyH}_4^{4-}$	11.87	[18]
XXXII	$2\text{Ca}^{2+} + \text{H}_5\text{Phy}^{7-} = \text{Ca}_2\text{PhyH}_5^{3-}$	9.81	[18]
XXXIII	$3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Phy}^{10-} = \text{Ca}_3\text{PhyH}_2^{2-}$	22.52	[18]
XXXIV	$3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{Phy}^{9-} = \text{Ca}_3\text{PhyH}_3^{3-}$	19.34	[18]
XXXV	$3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{Phy}^{8-} = \text{Ca}_3\text{PhyH}_4^{2-}$	15.93	[18]
XXXVI	$3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_5\text{Phy}^{7-} = \text{Ca}_3\text{PhyH}_5^{1-}$	13.54	[18]
XXXVII	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-13.99	[19]

钙的植酸盐种类较多,但多数缺乏相应溶度积常数 K_{sp} ,也缺少其他相关热力学数据,无法通过

标准生成自由能或同系线性规律求得 K_{sp} 。此外,植酸盐在较低pH值条件下与钨的反应非常复杂,且通过现有的研究得知,植酸盐在较高pH值条件下与钙离子的结合能力较强,尤其是在溶液pH>5后,二者间的相互作用能力将提升数千倍,因此本文计算过程不考虑低pH区域生成Phy-W杂多酸、钨的同多酸以及植酸的电离等反应,仅研究目前已有溶度积数据的植酸钙生成情况。此外,当缺少相关离子活度系数时,计算过程均以浓度代替。

1.2 热力学计算

根据表1中列出体系中存在的平衡,可以考虑从游离的总钙、总钨及总植酸浓度入手进行热力学计算,溶液中各个溶解组分浓度用[M]表示。设体系中游离钨的总浓度为[W],其于溶液中的存在形态有: WO_4^{2-} 、 HWO_4^- 和 $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})$,则由表1中的平衡关系式(VII)、(VIII)和物质守恒原理可知,它们相应的平衡浓度满足以下关系:

$$[\text{W}] = [\text{WO}_4^{2-}] + [\text{HWO}_4^-] + [\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})] \quad (1)$$

$$[\text{HWO}_4^-] = 1 \times 10^{3.5} [\text{H}^+] [\text{WO}_4^{2-}] \quad (2)$$

$$[\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})] = 1 \times 10^{8.1} [\text{H}^+] [\text{WO}_4^{2-}] \quad (3)$$

设体系中游离钙的总浓度为[Ca],其存在形态有: Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 CaPhyH_3^{7-} 、 CaPhyH_4^{6-} 、 CaPhyH_5^{5-} 、 CaPhyH_6^{4-} 、 $\text{Ca}_2\text{PhyH}_3^{5-}$ 、 $\text{Ca}_2\text{PhyH}_4^{4-}$ 、 $\text{Ca}_2\text{PhyH}_5^{3-}$ 、 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_2^{2-}$ 、 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_3^{3-}$ 、 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_4^{2-}$ 和 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_5^{1-}$ 。由表1中反应式(V)、(VI)、(XVI)~(XXXVI)及物质守恒原理可知:

$$[\text{Ca}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{OH})^+] + [\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{CaPhyH}_3^{7-}] + [\text{CaPhyH}_4^{6-}] + [\text{CaPhyH}_5^{5-}] + [\text{CaPhyH}_6^{4-}] + 2[\text{Ca}_2\text{PhyH}_3^{5-}] + 2[\text{Ca}_2\text{PhyH}_4^{4-}] + 2[\text{Ca}_2\text{PhyH}_5^{3-}] + 3[\text{Ca}_3\text{PhyH}_2^{2-}] + 3[\text{Ca}_3\text{PhyH}_3^{3-}] + [\text{Ca}_3\text{PhyH}_4^{2-}] + 3[\text{Ca}_3\text{PhyH}_5^{1-}] \quad (4)$$

$$[\text{Ca}(\text{OH})^+] = 1 \times 10^{-12.6} [\text{Ca}^{2+}] / [\text{H}^+] \quad (5)$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) = 1 \times 10^{-25.23} [\text{Ca}^{2+}] / [\text{H}^+]^2 \quad (6)$$

$$[\text{CaPhyH}_3^{7-}] = 1 \times 10^{7.64} [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}_3\text{Phy}^{9-}] \quad (7)$$

$$[\text{CaPhyH}_4^{6-}] = 1 \times 10^{5.82} [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}_4\text{Phy}^{8-}] \quad (8)$$

$$[\text{CaPhyH}_5^{5-}] = 1 \times 10^{5.41} [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}_5\text{Phy}^{7-}] \quad (9)$$

$$[\text{CaPhyH}_6^{4-}] = 1 \times 10^{4.25} [\text{Ca}^{2+}] [\text{H}_6\text{Phy}^{6-}] \quad (10)$$

$$[\text{Ca}_2\text{PhyH}_3^{5-}] = 1 \times 10^{13.99} [\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{H}_3\text{Phy}^{9-}] \quad (11)$$

$$[\text{Ca}_2\text{PhyH}_4^{4-}] = 1 \times 10^{11.87} [\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{H}_4\text{Phy}^{8-}] \quad (12)$$

$$[\text{Ca}_2\text{PhyH}_5^{3-}] = 1 \times 10^{9.81} [\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{H}_5\text{Phy}^{7-}] \quad (13)$$

$$[\text{Ca}_3\text{PhyH}_2^{4-}] = 1 \times 10^{22.52} [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{H}_2\text{Phy}^{10-}] \quad (14)$$

$$[\text{Ca}_3\text{PhyH}_3^{3-}] = 1 \times 10^{19.34} [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{H}_3\text{Phy}^{9-}] \quad (15)$$

$$[\text{Ca}_3\text{PhyH}_4^{2-}] = 1 \times 10^{15.93} [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{H}_4\text{Phy}^{8-}] \quad (16)$$

$$[\text{Ca}_3\text{PhyH}_5^{-}] = 1 \times 10^{13.54} [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{H}_5\text{Phy}^{7-}] \quad (17)$$

同样地, 设体系中游离植酸的总浓度为 $[\text{Phy}]$, 其存在形态有: Phy^{12-} 、 CaPhyH_3^{7-} 、 CaPhyH_4^{6-} 、 CaPhyH_5^{5-} 、 CaPhyH_6^{4-} 、 $\text{Ca}_2\text{PhyH}_3^{5-}$ 、 $\text{Ca}_2\text{PhyH}_4^{4-}$ 、 $\text{Ca}_2\text{PhyH}_5^{3-}$ 、 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_2^{4-}$ 、 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_3^{3-}$ 、 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}_3\text{PhyH}_5^{-}$ 、 HPhy^{11-} 、 $\text{H}_2\text{Phy}^{10-}$ 、 $\text{H}_3\text{Phy}^{9-}$ 、 $\text{H}_4\text{Phy}^{8-}$ 、 $\text{H}_5\text{Phy}^{7-}$ 、 $\text{H}_6\text{Phy}^{6-}$ 和 $\text{H}_7\text{Phy}^{5-}$ 。利用表 1 中反应式 (IX)~(XVI) 及物质守恒原理, 同样可以得到以下关系式及方程:

$$\begin{aligned} [\text{Phy}] = & [\text{Phy}^{12-}] + [\text{CaPhyH}_3^{7-}] + [\text{CaPhyH}_4^{6-}] + \\ & [\text{CaPhyH}_5^{5-}] + [\text{CaPhyH}_6^{4-}] + [\text{Ca}_2\text{PhyH}_3^{5-}] + \\ & [\text{Ca}_2\text{PhyH}_4^{4-}] + [\text{Ca}_2\text{PhyH}_5^{3-}] + [\text{Ca}_3\text{PhyH}_2^{4-}] + \\ & [\text{Ca}_3\text{PhyH}_3^{3-}] + [\text{Ca}_3\text{PhyH}_4^{2-}] + [\text{Ca}_3\text{PhyH}_5^{-}] + \\ & [\text{HPhy}^{11-}] + [\text{H}_2\text{Phy}^{10-}] + [\text{H}_3\text{Phy}^{9-}] + [\text{H}_4\text{Phy}^{8-}] + \\ & [\text{H}_5\text{Phy}^{7-}] + [\text{H}_6\text{Phy}^{6-}] + [\text{H}_7\text{Phy}^{5-}] \end{aligned} \quad (18)$$

$$[\text{HPhy}^{11-}] = 1 \times 10^{9.20} [\text{H}^+] [\text{Phy}^{12-}] \quad (19)$$

$$[\text{H}_2\text{Phy}^{10-}] = 1 \times 10^{9.46} [\text{H}^+] [\text{HPhy}^{11-}] \quad (20)$$

$$[\text{H}_3\text{Phy}^{9-}] = 1 \times 10^{9.11} [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{Phy}^{10-}] \quad (21)$$

$$[\text{H}_4\text{Phy}^{8-}] = 1 \times 10^{7.76} [\text{H}^+] [\text{H}_3\text{Phy}^{9-}] \quad (22)$$

$$[\text{H}_5\text{Phy}^{7-}] = 1 \times 10^{6.15} [\text{H}^+] [\text{H}_4\text{Phy}^{8-}] \quad (23)$$

$$[\text{H}_6\text{Phy}^{6-}] = 1 \times 10^{4.90} [\text{H}^+] [\text{H}_5\text{Phy}^{7-}] \quad (24)$$

$$[\text{H}_7\text{Phy}^{5-}] = 1 \times 10^{2.59} [\text{H}^+] [\text{H}_6\text{Phy}^{6-}] \quad (25)$$

本文主要对 $\text{Ca-Phy-W-H}_2\text{O}$ 体系进行热力学研究, 在改变体系总 Phy 浓度和 pH 值条件的情况下, 考察植酸盐溶液分解白钨矿的可行性及分解能力高低, 这要求该体系中的白钨矿必须过量, 因此在整个研究范围内均存在着 CaWO_4 的溶解平衡。由其他相关热力学研究文献可知, 在碳酸盐分解白钨矿的体系^[21]内, 生成固相的稳定区随 pH 值逐渐升高依次表现为 H_2WO_4 、 CaWO_4 、 CaCO_3 、 Ca(OH)_2 ; 而在磷酸盐^[21]分解白钨矿的体系中, 生成沉淀的稳定区依次为 H_2WO_4 、 CaWO_4 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 和 Ca(OH)_2 ; 在硅酸盐^[19]分解白钨矿的体系中, 考虑

到硅酸钙种类繁多, 作者采用逐步试算的方式确定了各个稳定区的边界, 随 pH 值升高其稳定区依次表现为 $\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4 + \text{H}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaSiO}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$ 、 CaSiO_3 、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Ca(OH)_2 。除此之外, 有学者^[22]研究了溶液 pH 值对植酸根络合钙的影响, 发现当 $\text{pH} < 5$ 时, 钙与植酸根的结合动作并没有显著发生; 在 $\text{pH} = 4.8$ 时仅发现 3 个可溶性植酸钙的物种; 而当 $\text{pH} > 5$ 后, 钙与植酸根的相互作用强度急剧增加了数千倍。综上所述, 本研究可首先推测生成的植酸钙固相稳定区位于 CaWO_4 和 Ca(OH)_2 之间。具体而言, 在酸性条件下, CaWO_4 中的钨可形成钨酸沉淀, 随着 pH 值的升高, CaWO_4 中的钙可与植酸根结合生成植酸钙沉淀, 而 Ca(OH)_2 沉淀将在更高 pH 区域内出现。在这些物质的稳定区内, 相关离子满足下列溶解平衡:

在 H_2WO_4 稳定区内:

$$[\text{WO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 = 1 \times 10^{-14.78} \quad (26)$$

$$[\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})] = 1 \times 10^{-6.68} \quad (27)$$

在 CaWO_4 的稳定区内, 由 CaWO_4 溶解进入体系的 Ca 和 W 不与其他离子结合生成对应沉淀, 所以溶液中 $[\text{Ca}]$ 与 $[\text{W}]$ 之比应满足 CaWO_4 中钙与钨的化学计量比, 即:

$$[\text{Ca}] = [\text{W}]$$

在 Ca_6Phy 的稳定区内:

$$[\text{Ca}^{2+}]^6 [\text{Phy}^{12-}] = 1 \times 10^{-58} \quad (28)$$

在 Ca(OH)_2 的稳定区内:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-5.22} \quad (29)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1 \times 10^{22.78} [\text{H}^+]^2 \quad (30)$$

在所有 pH 值范围内均有:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{WO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-9.3} \quad (31)$$

将 $\text{Ca-W-Phy-H}_2\text{O}$ 体系游离总植酸浓度定为 0.5 mol/L , 采用 EXCEL 中的单变量求解及规划求解方法计算了该体系中各组分的溶解平衡, 并绘制出各组分浓度对数 $\lg[M]$ 与 pH 值的关系图, 如图 1 所示。此外, 采用同样的计算方法分别计算了当总植酸浓度分别为 0.0 、 0.01 、 0.5 mol/L 时溶液中组分的溶解平衡, 并绘制出在不同 $[\text{Phy}]$ 条件下总钨浓度对数 $\lg[\text{W}]$ 随 pH 值变化的关系图, 如图 2 所示。

需要注意的是,由于体系溶解组分种类繁多,且酸性条件下发生的反应过于复杂,为简化分析过程,该体系下的热力学平衡图从 $\text{pH}>5$ 开始绘制,具体如图 1 所示。

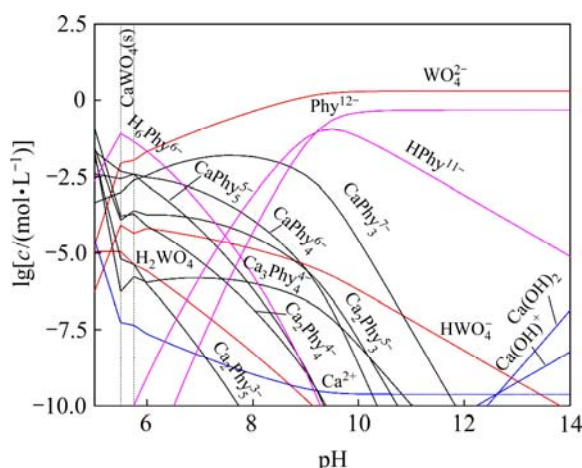


图 1 Ca-W-Phy-H₂O 系溶液组分的 $\lg[M]$ -pH 图

Fig. 1 $\lg[M]$ -pH diagram for Ca-W-Phy-H₂O system ([Phy]=0.5 mol/L, $\text{pH}>5$)

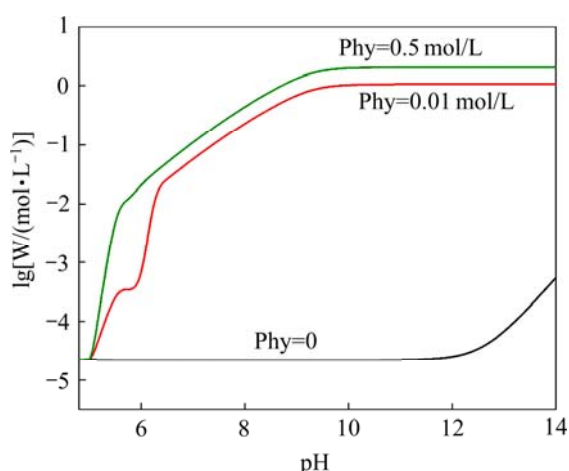


图 2 不同游离总植酸浓度条件下的 $\lg[W]$ -pH 图

Fig. 2 $\lg[W]$ -pH diagram at different total phytic concentrations ($\text{pH}>5$)

2 Ca-W-Phy-H₂O 系的热力学条件分析

图 1 所示的虚线区域即为 CaWO_4 固相稳定区,在该区域内 Ca^{2+} 和 WO_4^{2-} 浓度趋于水平,仅有极少量钙和钨溶解进入溶液中;在不考虑生成钨的同多酸盐、植酸与钨结合生成 Phy-W 杂多酸等物质的情

况下,虚线左侧($\text{pH}<5.5$)应为 H_2WO_4 沉淀稳定区,且随着溶液酸性增强, WO_4^{2-} 浓度骤降, Ca^{2+} 相应急剧升高,此时实质上是白钨矿在强酸性体系中被分解的过程;在虚线右侧($\text{pH}>5.75$), Ca^{2+} 与 Phy^{12-} 之间的结合作用急剧增强,开始生成植酸钙 Ca_6Phy 沉淀,此时固相稳定区由 CaWO_4 转为 Ca_6Phy ,这也与 CREA 等^[22]得出的结论相符,即当溶液 $\text{pH}>5$ 之后,植酸根结合钙的能力大幅提升,此时在较低 pH 值条件下可形成可溶性植酸钙复合物,且有 $1 \leq [\text{Ca}^{2+}]/[\text{Phy}] \leq 2$,而该浓度比值过高时植酸钙将会沉淀下来,获得 Ca_6Phy 沉淀。因此体系中 Ca^{2+} 浓度随溶液 pH 值的增大而迅速降低,相应地 WO_4^{2-} 浓度迅速增加。

从图 1 明显可以看出,在有植酸盐存在的 Ca-W-Phy-H₂O 体系中,白钨矿的稳定区被控制在极为狭窄的范围内,充分说明植酸盐溶液可以有效分解白钨矿。此外,从图中可以看出,低 pH 值条件更有利于植酸质子化物种的形成,当 pH 小于 6 时,体系中游离的植酸组分多以 $\text{H}_6\text{Phy}^{6-}$ 、 CaPhy_3^{5-} 等形式存在,远高于 HPhy^{11-} 等去质子化植酸组分的浓度。在植酸钙固相稳定区内,随着 pH 值的增加,植酸组分的去质子化增强,钙组分由最初的多以 CaPhyH_3^{7-} 和 CaPhyH_4^{6-} 的形态存在,转变为主要以植酸钙 Ca_6Phy 沉淀的形式被固定于固相中,在 pH 值增大至 10 以后,由于植酸中的 12 个氢离子可完全电离生成完全的植酸根离子,此时 $[\text{Phy}^{12-}]$ 在高浓度水平处趋于稳定,相应地使溶液中 WO_4^{2-} 也随之于高浓度处趋于稳定,而游离 Ca^{2+} 的浓度在较低浓度水平。

为了进一步明确总植酸浓度对白钨矿分解的作用规律,绘制了不同总植酸浓度([Phy]=0, 0.01, 0.5 mol/L)条件下总钨浓度对数与溶液 pH 值的关系图($\text{pH}>5$),如图 2 所示。由图 2 可知,在没有植酸存在的体系中,钨浓度维持在较低水平处,几乎保持不变,直到 $\text{pH}>12$ 后,体系中的 WO_4^{2-} 才表现出较为明显的上升趋势;而在有植酸存在的体系中,当植酸总浓度发生变化时,总钨浓度随 pH 值发生变化的曲线较为相似,其变化趋势基本保持一致,总钨浓度随 pH 值增加而急剧增加,并在 pH 等于 10 左右便达到最高值;对比不同植酸总浓度

对溶液中游离总钨所能达到最高值的影响, 很明显地, 当体系由没有植酸存在变为游离植酸总浓度为 0.01 mol/L 时, 与之平衡的钨浓度显著增加, 说明体系中植酸浓度维持在较低水平时即可达到分解白钨矿的效果; 而当游离植酸总浓度增加 50 倍后, 钨矿分解效果增强不明显。从总钨浓度随 pH 值变化的角度做热力学分析, 同样可以解释植酸盐对分解白钨矿的有效性, 并且若想得到较好的分解效果, 一方面需要保证白钨矿的分解反应在 pH 大于 10 的区域内进行, 另一方面需要保证溶液中具有适当浓度的浸出剂浓度, 考虑到植酸根中富有磷酸基团, 可能会对工艺实践的除杂工序造成较为沉重的负担, 因此, 需要综合热力学研究与工艺操作实际情况, 在实际操作中控制好浸出剂植酸盐的使用量, 以期达到预期的分解效果。进一步在热力学分析的基础上, 开展了植酸盐分解白钨矿的验证性实验。以人造白钨矿和植酸钠为原料, 分别采用理论量 1 倍、2 倍、3 倍植酸钠用量, 在液固比 5:1、温度 90°C 条件下反应, 所得分解渣中 WO_3 的含量分别为 1.25%、0.03% 和 0.02%, 表明采用植酸钠可以很好地实现白钨矿的分解, 证实了植酸盐用作白钨矿分解试剂的可行性。

3 结论

本文主要针对植酸盐分解白钨矿的过程, 利用已知的热力学数据对 $\text{Ca-W-Phy-H}_2\text{O}$ 体系进行了热力学分析, 探究了溶液中各组分浓度随 pH 值的变化以及组分钨随 pH 值与总植酸盐浓度的变化, 得到如下结论:

1) 利用已知的热力学数据, 通过单变量求解与规划求解等方法计算了 $\text{Ca-W-Phy-H}_2\text{O}$ 体系的溶解平衡, 并绘制了溶液中各个组分随 pH 变化的 $\lg[M]-\text{pH}$ 图、总植酸浓度分别为 0、0.01 和 0.5 mol/L 时总钨浓度随 pH 变化的 $\lg[W]-\text{pH}$ 图。

2) 在 $\text{Ca-W-Phy-H}_2\text{O}$ 体系下绘制的热力学平衡图中, 植酸盐将白钨矿的稳定区控制在极窄范围内, 说明植酸盐可以有效分解白钨矿, 分解固相产物为 Ca_6Phy 。在研究的 pH 值范围内, 该体系生成固相的稳定区随 pH 值升高依次为 H_2WO_4 、 CaWO_4

和 Ca_6Phy , 并且维持较高的 pH 条件和适量的游离植酸总浓度即可实现白钨矿的高效分解, 验证性实验也证实了植酸盐分解白钨矿的可行性, 考虑到后续除杂工艺中高磷带来的负担, 应进一步探究植酸盐的用量对白钨矿分解效果的影响, 以期获得浸出剂用量的最佳水平。

REFERENCES

- [1] 李洪桂, 羊建高, 李 昆. 钨冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 6–14.
LI Hong-gui, YANG Jian-gao, LI Kun. Tungsten metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 6–14.
- [2] 赵中伟. 钨冶炼的理论与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013: 1–7.
ZHAO Zhong-wei. Tungsten metallurgy: Fundamentals and applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2013: 1–7.
- [3] 杨金洪, 李江涛, 刘文婷, 等. 硝酸-磷酸混合溶液中钨的萃取[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(5): 1024–1032.
YANG Jin-hong, LI Jiang-tao, LIU Wen-ting, et al. Extracting tungsten from nitric acid-phosphoric acid mixed solution by solvent extraction method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(5): 1024–1032.
- [4] LI Jiang-tao, MA Ze-long, LIU Xu-heng, et al. Sustainable and efficient recovery of tungsten from wolframite in a sulfuric acid and phosphoric acid mixed system[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(36): 13583–13592.
- [5] LIAO Yu-long, ZHAO Zhong-wei. Comparison of 2-Octanol and tributyl phosphate in recovery of tungsten from sulfuric-phosphoric acid leach solution of scheelite[J]. JOM, 2018, 70(4): 581–586.
- [6] 余泽全. 中国钨行业现状分析及建议[J]. 国土资源情报, 2020, 10: 55–60.
YU Ze-quan. Current situation analysis and suggestions of tungsten industry in China [J]. Land and Resources Information, 2020, 10: 55–60.
- [7] 袁 博, 孙立楠, 王国平, 等. 我国钨产业现状及战略储备思考[J]. 中国钨业, 2019, 34(2): 74–77.
YUAN Bo, SUN Li-nan, WANG Guo-ping, et al. On current

- Chinese tungsten industry development[J]. China Tungsten Industry, 2019, 34(2): 74–77.
- [8] 肖连生. 中国钨提取冶金技术的进步与展望[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5): 6–9.
- XIAO Lian-sheng. Progress and prospect of tungsten extraction metallurgy in China[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(5): 6–9.
- [9] 唐忠阳, 曹国祥, 李江涛, 等. 白钨矿串联式酸浸槽内流场特性[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(10): 2388–2398.
- TANG Zhong-yang, CAO Guo-xiang, LI Jiang-tao, et al. Flow field characteristic research in tanks reactor for leaching scheelite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2388–2398.
- [10] 刘良先. 我国钨业高质量发展的思考[J]. 中国钨业, 2019, 34(1): 10–21.
- LIU Liang-xian. Reflections on the high quality development of tungsten industry in China[J]. China Tungsten Industry, 2019, 34(1): 10–21.
- [11] 赵中伟, 孙丰龙, 杨金洪, 等. 我国钨资源、技术和产业发展现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1902–1916.
- ZHAO Zhong-wei, SUN Feng-long, YANG Jin-hong, et al. Status and prospect for tungsten resources, technologies and industrial development in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1902–1916.
- [12] 冯 屏, 冯小兵, 徐玉佩. 植酸与金属离子络合的研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(8): 63–66.
- FENG Ping, FENG Xiao-bing, XU Yu-pei. Complexation of phytic acid with metal ions[J]. China Oils and Fats, 2006, 31(8): 63–66.
- [13] BEBOT-BRIGAUD A, DANGE C, FAUCONNIER N, et al. ^{31}P NMR, potentiometric and spectrophotometric studies of phytic acid ionization and complexation properties toward Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1999, 75(1): 71–78.
- [14] IGLESIA L A. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units[J]. Estudios Geologicos, 2009, 65(2): 109–119.
- [15] 严玉鹏, 万 彪, 刘 凡, 等. 环境中植酸的分布、形态及界面反应行为[J]. 应用与环境生物学报, 2012, 18(3): 494–501.
- YAN Yu-peng, WAN Biao, LIU Fan, et al. Distribution, species and interfacial reactions of phytic acid in environment[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2012, 18(3): 494–501.
- [16] 李 鹏, 唐春红. 植酸的提取及其应用新进展[J]. 化工中间体, 2011, 1: 19–24.
- LI Peng, TANG Chun-hong. New progress in extracting and application of phytic acid[J]. Chemical Intermediate, 2011, 1: 19–24.
- [17] 王识博, 赵中伟, 李洪桂. 磷酸盐浸出白钨矿的热力学分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005, 33(1): 1–4.
- WANG Shi-bo, ZHAO Zhong-wei, LI Hong-gui. Thermodynamic analysis on phosphate decomposition of scheelite[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2005, 33(1): 1–4.
- [18] FRANCESCO C, PASQUALE C, De ALESSANDRO R, et al. Speciation of phytate ion in aqueous solution. Characterisation of Ca-phytate sparingly soluble species[J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2004, 16(1/2): 53–59.
- [19] 曹才放, 赵中伟, 刘旭恒, 等. 硅酸钠分解白钨矿的热力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2636–2641.
- CAO Cai-fang, ZHAO Zhong-wei, LIU Xu-heng, et al. Thermodynamic study on decomposition of scheelite with sodium silicate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2636–2641.
- [20] SAAJIDAH F, ALLEN R, GRAHAM J. Potential thermodynamic and kinetic roles of phytate as an inhibitor of kidney stone formation: Theoretical modelling and crystallization experiments[J]. Urolithiasis, 2019, 47(6): 493–502.
- [21] 赵中伟, 曹才放, 李洪桂. 碳酸钠分解白钨矿的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 356–360.
- ZHAO Zhong-wei, CAO Cai-fang, LI Hong-gui. Thermodynamics on soda decomposition of scheelite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 356–360.
- [22] CREA F, STEFANO C D, MILEA D. Formation and stability of phytate complexes in solution[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2007, 252(10): 1108–1120.

Thermodynamic analysis of scheelite decomposition by sodium phytate

LIU Xu-heng, ZHU Xin-rui, CHEN Xing-yu, LI Jiang-tao, HE Li-hua, SUN Feng-long, ZHAO Zhong-wei

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to solve the problem of scheelite decomposition by phytate, the thermodynamic equilibrium diagram of Ca-phy-W-H₂O system at 298 K was drawn. The variation law of dominant regions and important components in the system with pH and total concentration of free phytic acid was clarified. The feasibility and thermodynamic conditions of phytate decomposition scheelite were further studied. Theoretical analysis shows that phytate can effectively decompose scheelite. With the increase of pH value, the stable solid products are H₂WO₄, CaWO₄ and Ca₆Phy. When pH > 7.5, the binding of Ca²⁺ and Phy¹²⁻ increases rapidly, resulting in a rapid increase in the concentration of free WO₄²⁻ and insignificant increase after pH > 10. At this time, the solid phase decomposition product is Ca₆phy. The decomposition of scheelite can be achieved by maintaining a low concentration of free phytic acid in the solution, and increasing the pH value of the solution can promote the decomposition of scheelite.

Key words: Ca-Phy-W-H₂O system; scheelite; phytate; thermodynamics; decomposition

Foundation item: Project(51774334) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-11-13; **Accepted date:** 2021-05-06

Corresponding author: CHEN Xing-yu; Tel: +86-731-88830476; E-mail: xychen@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)